

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172474

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/10	N F T	8620-4 J		
18/79	N F L	8620-4 J		
18/80	N F M	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平4-31962	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 2 月19日	(72)発明者	谷本 洋一 千葉県市原市辰巳台東 4-4
		(72)発明者	村松 一郎 千葉県市原市ちはら台 4-12-15
		(72)発明者	加瀬 光雄 千葉県千葉市幸町 1-5-2-706
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 イソシアネートプレポリマー及びブロックイソシアネート並びにその製造方法

(57)【要約】

【構成】 1つ以上のイソシアネート基が2級または3級炭素に結合したイソシアネート基を有する脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートと他の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートより誘導されたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物と、水酸基含有化合物との反応によって得られるイソシアネートプレポリマーおよび、これをブロック剤でブロックして得られるブロックイソシアネート並びにその製造法。

【効果】 主剤のポリオールとの相溶性に優れ、従来のブロックイソシアネートに比べて低温硬化性に優れる新規なブロックイソシアネートである。また該ブロックイソシアネートを用いた一液型ポリウレタン塗料は、金属、樹脂等の被塗物に適用可能であり、低温硬化性を有する事から耐熱性に乏しい樹脂に塗布する場合特に有効となる。また、無黄変タイプのイソシアネートを使用するため耐候性に優れる。

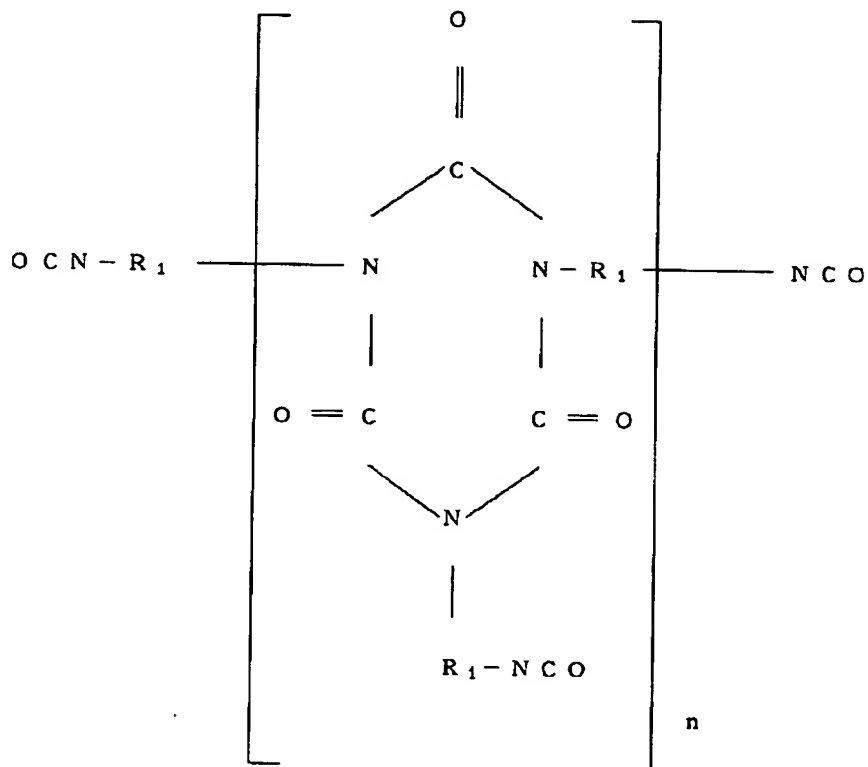
【特許請求の範囲】

【請求項1】 2級または3級炭素に結合した1つ以上のイソシアネート基を有する脂肪族および／または脂環式ジイソシアネート（A）と他の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネート（B）より誘導される一般式（1）で表わされるイソシアヌレート環含有ポリイソシ

アネート（C）と1分子中にm個の水酸基を持つポリオール化合物（D）との反応によって得られる一般式（2）で表される繰り返し単位を有するイソシアネートプレポリマー。

【化1】

一般式（1）

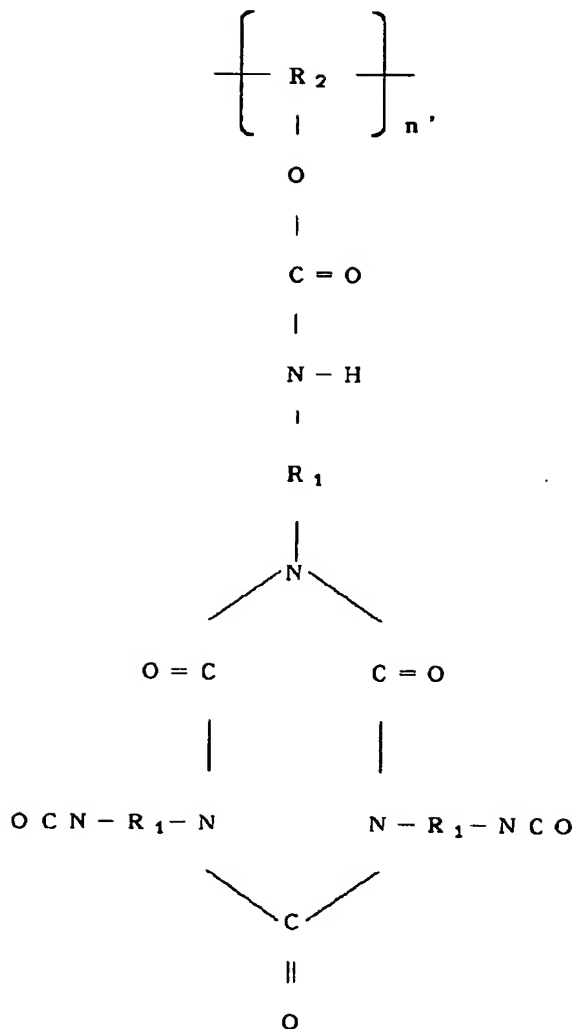


（式中、nはイソシアネートプレポリマーの核体数を表わし、その統計的平均値は1.0～1.5であり、R₁は（A）および（B）の脂肪族および／または脂環式ジ

イソシアネートからイソシアネート基を除いた基である。）

【化2】

一般式 (2)



(式中、 n' は統計的平均値で2から4であり、 R_2 はポリオール化合物 (D) から水酸基を除いた基を表す。)

【請求項2】 一般式 (2) で表されるイソシアネートプレポリマーの平均分子量が800～4000である請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項3】 一般式 (2) で表されるイソシアネートプレポリマーの R_2 が、アルキル基又はポリエステル基又はポリエーテル基から成る群から選ばれた分子量50から500の基である請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項4】 イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート (C) が、 $n=1$ の1核体を50%以上含有し、 n の統計的平均値が1.0～1.5の範囲である請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項5】 イソシアヌレート環含有ポリイソシアネ

ート (C) と1分子中に m 個の水酸基を有する化合物 (D) のモル比が、 m 対0.5から m 対1.2である請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項6】 イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート (C) 中の R_1 が、(A) の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた基を30%以上含有する請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項7】 1分子中に m 個の水酸基を有するポリオール化合物 (D) の m が2である請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項8】 1分子中に m 個の水酸基を有するポリオール化合物 (D) が炭素数8から60のアルキル基を持つアルキレンジオールである請求項第1項記載のイソシアネートプレポリマー。

【請求項9】 イソシアヌレート化触媒の存在下、

(A) および (B) の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネート混合物を反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の 5～25 % の転化率で反応を停止し、未反応のイソシアネートを除去して得られるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート (C) を、さらに 1 分子中に m 個の水酸基を持つポリオール化合物 (D) と反応せしめることを特徴とする請求項第 1 項から第 8 項のいずれか一つに記載のイソシアネートプレポリマーの製造方法。

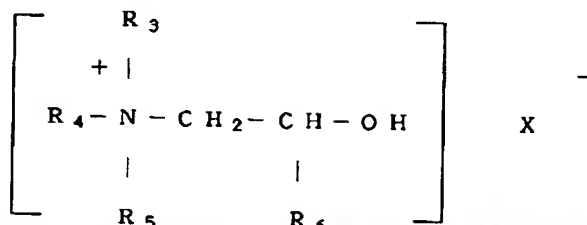
【請求項 10】 (A) および (B) の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートと 1 分子中に m 個の水酸

基を持つポリオール化合物 (D) の混合物をイソシアヌレート化触媒の存在下反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の 5～25 % の転化率で反応を停止し、未反応のイソシアネートを除去することを特徴とする請求項第 1 項から第 8 項のいずれか一つに記載のイソシアネートプレポリマーの製造方法。

【請求項 11】 イソシアヌレート化触媒として、一般式 (3) で示される化合物を使用することを特徴とする請求項 9 または 10 記載のイソシアネートプレポリマーの製造方法。

【化 3】

一般式 (3)

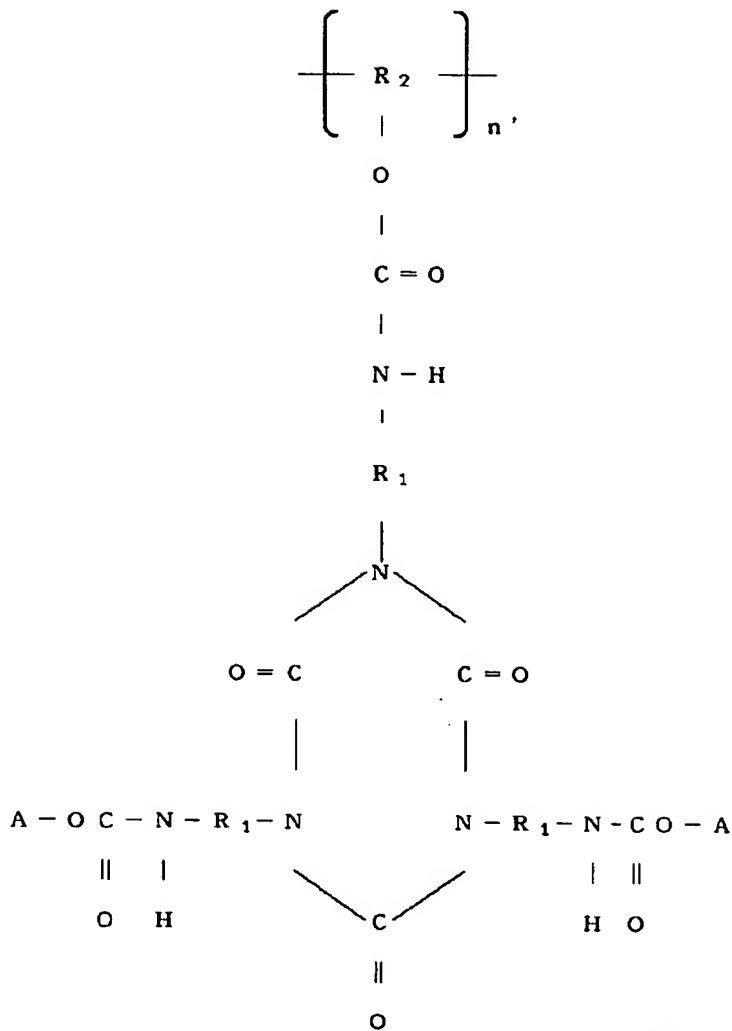


(式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は炭素数 1～20 の炭化水素あるいは窒素、酸素あるいは硫黄原子を含む炭素数 1～20 の炭化水素基であり、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに連結していてもよく、 R_6 は水素原子、炭素数 1～20 の炭化水素基あるいは水酸基を含む炭素数 1～20 の炭化水素基であり、X は水酸基を含む炭素数 1～20 の炭化水素基を有するカルボキシレートあるいはフェノレートである。)

【請求項 12】 請求項第 1 項から第 8 項のいずれか一つに記載のイソシアネートプレポリマーを、さらに活性水素を有する熱解離性ブロック剤と反応せしめることによって得られる一般式 (4) で表される繰り返し単位を有する平均分子量が 900～5000 のブロックポリイソシアネート。

【化 4】

一般式 (4)



(式中、 n' は統計的平均値で 2 から 4 であり、 R_2 はアルキル基又はポリエステル基又はポリエーテル基から成る群から選ばれた分子量が 50 から 500 の基を表し、 A は活性水素を有する熱解離性ブロック剤より水素原子を除去した基を表す。)

【請求項１３】 請求項１２記載のブロックポリイソシアネートをを用いる焼付用架橋剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は塗料、繊維、接着剤などの工業分野において有用なイソシアネートプレポリマー及びそれをブロック剤でブロックして得られる新規なブロックポリイソシアネート及び、その製造方法並びに使用方法に関するものである。

【０００２】更に詳細には、本発明は新規なイソシアネートプレポリマー及び、これをブロックして得られる主

剤ポリオールとの相溶性に優れ、かつ低温硬化性に優れたブロックポリイソシアネート、及びその製造方法並びに使用方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、ポリウレタン樹脂塗料は非常に優れた耐摩擦性、耐薬品性、耐汚染性を有している、特に脂肪族イソシアネートから誘導されたポリイソシアネートを用いたポリウレタン塗料はさらに耐候性に優れる。しかし、ポリイソシアネートは非常に活性なイソシアネート基を有する為、二液の塗料とした場合でもポットライフが短いなど使用に関しての不便があった。そこでこのような欠点を改善するために、活性なイソシアネート基のすべてを活性水素化合物（以下、ブロック剤と記す）で封鎖したブロックポリイソシアネートが提案されている。ブロック剤としては、通常、オキシム類、フェノール類、アルコール類、ラクタム類、アミド化合物類

等が知られている。

【0004】このブロックポリイソシアネートは、比較的高温でブロック剤を解離し、活性なイソシアネート基が再生され、ポリオールとの架橋反応が起こる。従来数多くのブロックポリイソシアネートの検討がなされてきたが、近年、低温で解離するブロックポリイソシアネートに対する要求が高まってきており、いくつかの低温解離型のブロックポリイソシアネートに関する報告がなされている。例えば、特開昭62-53975号、特公平3-9948号および特公平3-17116。しかし、これらの刊行物に記載された低温解離型のブロックポリイソシアネートは、ブロック剤の種類に依存する低温解離性の報告であり、ポリイソシアネートプレポリマーの構造及び組成に依存する低温解離性の研究は不十分であった。

【0005】従来のブロックイソシアネートを用いた1液型ポリウレタン塗料は依然として焼き付け温度が高く160～190℃であり、耐熱性に乏しいプラスチック樹脂に塗布して焼き付けを行った場合、基盤の熱的損傷を引き起こす結果となる。また従来、極性が高いイソシアヌレート環を有するブロックポリイソシアネートは、極性の低いポリオールとの相溶性が悪くなり、主剤として用い得るポリオール種が限定されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題点に鑑み、本発明者らは、耐熱性に乏しい被塗物に使用可能な一液型ポリウレタン塗料の開発の為に、低温での加熱により

ブロック剤が解離してイソシアネートが再生されるいわゆる低温解離性で、更に金属、樹脂等の被塗物に応用可能な、極性の低いポリオール主剤との相溶性にも優れた新規なブロックポリイソシアネートを開発するべく、研究を開始した。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、ブロック剤の種類のみならず、ポリイソシアネートプレポリマーの構造及び組成の解離性に及ぼす影響を鋭意、研究した結果、低温解離性を有するポリイソシアネートプレポリマー並びにこれを用いた低温解離性で、極性の低いポリオール主剤との相溶性にも優れた新規なブロックポリイソシアネートを得るに及んで、本発明を完成するに至った。

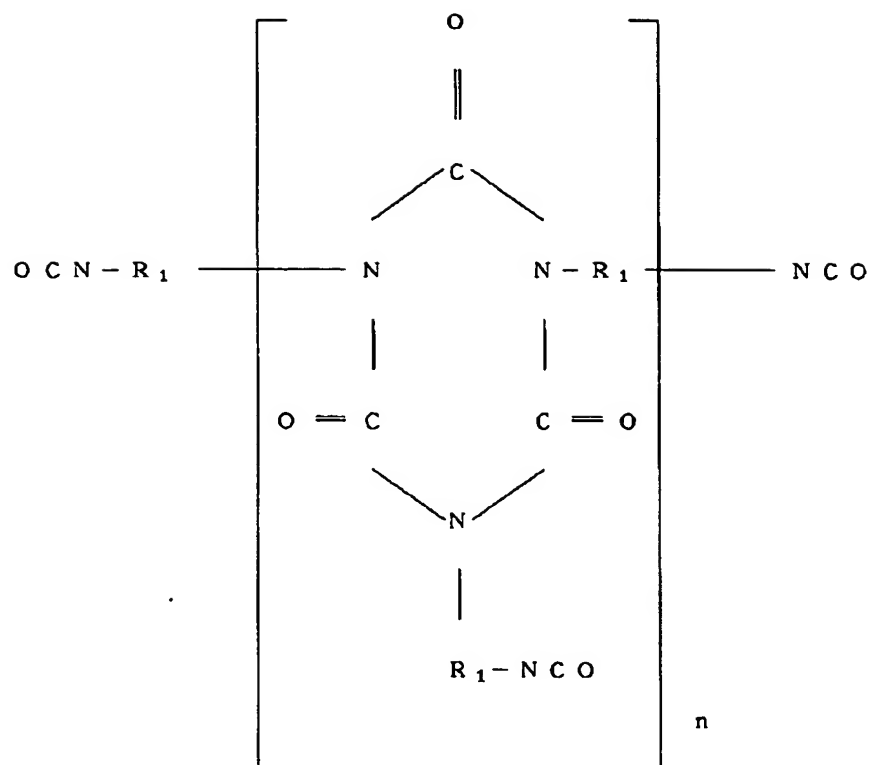
【0008】

【構成】すなわち、本発明は、(1)2級または3級炭素に結合した1つ以上のイソシアネート基を有する脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(A)と他の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(B)より誘導される一般式(1)で表わされるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)と1分子中にm個の水酸基を持つ化合物(D)との反応によって得られる一般式(2)で表される繰り返し単位を有する平均分子量が800から4000のイソシアネートプレポリマー。

【0009】

【化5】

一般式 (1)



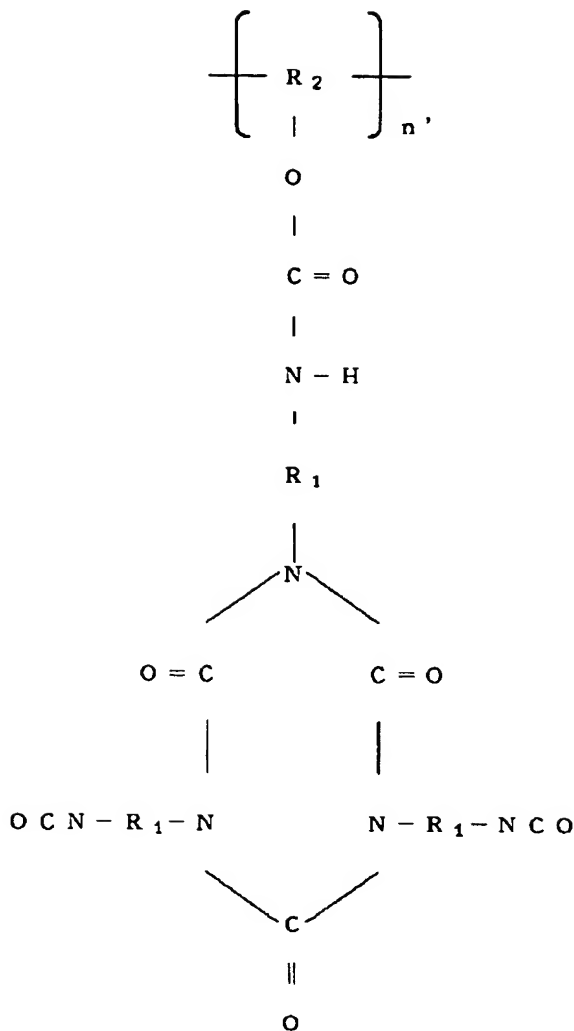
【0010】 (式中、nはイソシアネートプレポリマーの核体数を表わし、その統計的平均値は1.0～1.5であり、R₁は(A)および(B)の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートからイソシアネート基を除

いた基である。)

【0011】

【化6】

一般式(2)



【0012】(式中、 n' は統計的平均値で2から4であり、 R_2 はアルキル基又はポリエステル基又はポリエーテル基から成る群から選ばれた分子量が50から500の基を表す。)

【0013】詳しくは、一般式(2)で表されるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)が、 $n=1$ の1核体を50%以上含有し、 n の統計的平均値が1.0~1.5の範囲であるイソシアネートプレポリマーである。更に詳しくは、一般式(2)で表されるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)と1分子中に m 個の水酸基を有するポリオール化合物(D)のモル比が m 対0.5から m 対1.2であるイソシアネートプレポリマーで、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)中の R_1 が、(A)の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートからイソシアネート基を除去した基を30%以上含有する。

【0014】更に詳しくは、1分子中に m 個の水酸基を有するポリオール化合物(D)の m が2であり、1分子中に m 個の水酸基を有するポリオール化合物(D)が炭素数8から60のアルキル基を持つアルキレンジオールであることを特徴とする一般式(2)で表されるイソシアネートプレポリマーである。また一般式(2)で表されるイソシアネートプレポリマーを製造する際に、イソシアヌレート化触媒の存在下、(A)および(B)の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート混合物を反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の5~25%の転化率で反応を停止し、未反応のイソシアネートを除去して得られるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)を、さらに1分子中に m 個の水酸基を持つポリオール化合物(D)と反応せしめることを特徴とする一般式(2)で表されるイソシアネートプレポリマーの製造方法。

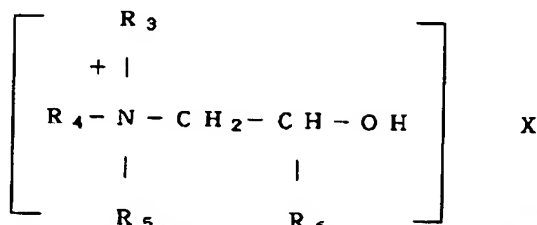
【0015】更に（A）および（B）の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートと1分子中にm個の水酸基を持つポリオール化合物（D）の混合物をイソシアヌレート化触媒の存在下反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の5～25%の転化率で反応を停止し、未反応のイソシアネートを除去することを特徴とする一般式（2）で表されるイソシアネートプレポリマーの製造

方法。更に、該製造方法で、イソシアヌレート化触媒として、一般式（3）で示される化合物を使用することを特徴とする一般式（2）で表されるイソシアネートプレポリマーの製造方法。

【0016】

【化7】

一般式（3）



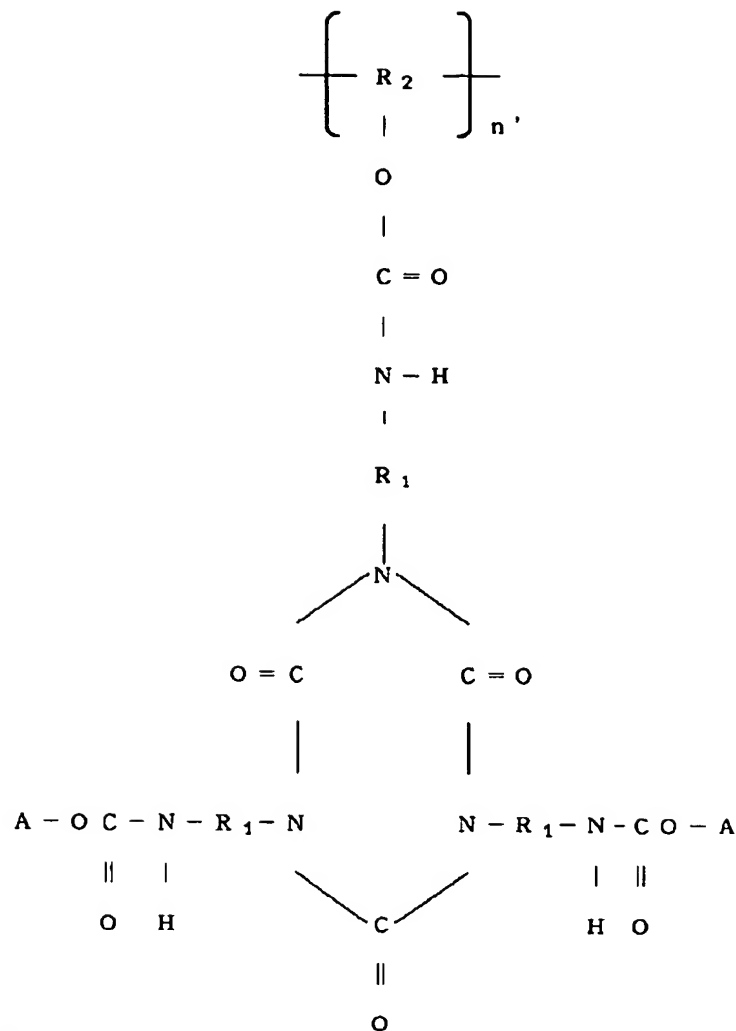
【0017】（式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は炭素数1～20の炭化水素あるいは窒素、酸素あるいは硫黄原子を含む炭素数1～20の炭化水素基であり、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに連結していてもよく、 R_6 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基あるいは水酸基を含む炭素数1～20の炭化水素基であり、Xは水酸基を含む炭素数1～20の炭化水素基を有するカルボキシレートあるいはフェノレートである。）

【0018】並びに一般式（2）で表されるイソシアネートプレポリマーを、さらに活性水素を有する熱解離性ブロック剤と反応せしめることによって得られる一般式（4）で表される繰り返し単位を有する平均分子量が900から5000のブロックポリイソシアネート。

【0019】

【化8】

一般式 (4)



【0020】(式中、 n' は統計的平均値で2から4であり、 R_2 はアルキル基又はポリエステル基又はポリエーテル基から選ばれた分子量が50から500の基を表し、Aは活性水素を有する熱解離性ブロック剤より水素原子を除去した基を表す。)並びに該ブロックポリイソシアネートを用いる焼付用架橋剤の使用方法である。

【0021】本発明に用いることのできる、2級または3級炭素に結合した1つ以上のイソシアネート基を有する脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(A)の例としては、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-もしくは1, 4-ジイソシアネート-シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 2-プロパンジイソシアネート、1, 3-ペンタンジイソシアネートまたはm-もしくはp-テトラメチルキシレンジイソシア

ネート等があげられる。

【0022】一方、他の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(B)の例としては、(A)に含まれる脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートの他、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネートまたは2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等があげられる。

【0023】なお、本発明に於いて用いられるジイソシアネート(A)及び(B)はいずれも脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートである。該ジイソシアネート誘導体は無黄変性で芳香族ジイソシアネート誘導体に比べて耐候性が優れるが、該ジイソシアネート誘導体のブロックイソシアネートは芳香族ジイソシアネート誘導体のブロックイソシアネートに比し、低温硬化性が悪い

ことが知られている。

【0024】一般式(2)で表されるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)は、 $n=1$ の1核体を50%以上含有し、 n の統計的平均値が1.0~1.5の範囲であるイソシアネートプレポリマーであり、更に好ましくは、 n の統計的平均値が1.0~1.3の範囲にあるものである。 n の統計的平均値が大きくなりすぎるとイソシアネートプレポリマーの核体数が増大し、分子量が大きくなり、溶剤への溶解性、主剤との相溶性が悪くなる結果を導く。

【0025】また、本発明における1分子中に m 個の水酸基を持つポリオール化合物(D)としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール等のアルキレンポリオール、さらにアルキッド樹脂、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルポリオール、またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールが例示されるが、特に $m=2$ で分子量100以上で1000以下のアルキル基を持つアルキレンジオールであることが好ましい。分子量が100以下のアルキル基を持つアルキレンジオールを用いた場合は、主剤との相溶性が低下し、好ましくない。また、分子量が1000以上に大きくなりすぎると、イソシアネート基含有率を下げる結果となるため、好ましくない。

【0026】 $m=2$ で分子量が100~1000のアルキル基を持つアルキレンジオールの代表例としては、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、12-ヒドロキシステアシルアルコール、水添オレイルアルコールダイマー等があげられる。

【0027】更に一般式(1)のイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)の製造方法に関して詳細に説明する。一般式(1)のイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)を製造する際、イソシアヌレート化触媒の存在下、2級または3級炭素に結合した1つ以上のイソシアネート基を有する脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(A)と他の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(B)を反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の5~25%、好ましくは8~17%の転化率で反応を停止し、未反応の過剰イソシ

アネートを

【0028】除去して得られるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C)を、さらに m 個の水酸基を持つポリオール化合物(D)と反応せしめる製造方法、並びに上記の特徴を有する脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート(A)および(B)がモル比で9:1~1:9よりなるジイソシアネート混合物に、 m 個の水酸基を持つポリオール化合物(D)を(A)および(B)のジイソシアネート混合物に対し0.5~30%のモル重量分率で混合した後、イソシアヌレート化触媒の存在下で反応せしめ、最初に存在したイソシアネート基の5~25%の転化率、好ましくは8~17%の転化率で反応を停止し、未反応の過剰イソシアネートを除去することを特徴とする一般式(2)で表されるイソシアネートプレポリマーを製造方法である。

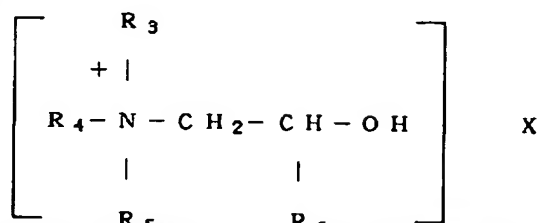
【0029】ジイソシアネート(A)および(B)と水酸基をもつポリオール化合物(D)の混合物をイソシアヌレート化触媒の存在下で反応させる場合、水酸基をもつ化合物(D)の含有率が0.5%以下であると、一般式(2)に示したようなポリオール変性されたイソシアネートプレポリマーが得られず一般式(1)に示したポリイソシアネートが優先的に生成するため好ましくない。また、(D)の含有率が30%以上になると反応途中でゲル化を起こすため好ましくない。

【0030】本発明のイソシアヌレート化反応に用いられるイソシアヌレート化触媒としては、既知の酸化リチウム、トリエチルアミン、カリウムアセテート、ナトリウムメトキシド等も用いることが出来る。しかしながら、これらの触媒を用い、通常の反応条件下でイソシアヌレート化反応を行った場合は、イソシアヌレート化反応の制御が難しく、多くは反応が過度に進行し、目的とする平均分子量のイソシアヌレート環含有ポリイソシアネートを得ることが難しく、また生成物の着色が激しい為、得られる生成物の収率、品質は好ましくない。本発明に特に好ましく用いられるイソシアヌレート化触媒としては、本発明者らによって既に日本特許出願されている特開昭60-181078号公報に記載されている下記一般式(3)の化合物を上げることが出来る。

【0031】

【化9】

一般式(3)



【0032】(式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は炭素数1~20の炭化水素あるいは窒素、酸素あるいは硫黄原子を

含む炭素数1～20の炭化水素基であり、 R_3 、 R_4 および R_5 は互いに連結していてもよく、 R_6 は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基あるいは水酸基を含む炭素数1～20の炭化水素基であり、 X は水酸基を含む炭素数1～20の炭化水素基を有するカルボキシレートあるいはフェノレートである。)

【0033】一般式(3)の構造を有するイソシアヌレート化触媒の例としては、 N -ヒドロキシプロピレートトリブチルアンモニウムジメチルペンタン酸、 N -ヒドロキシプロピレートトリメチルアンモニウム- t -ブチルベンゾエート、 N -ヒドロキシブチレートトリメチルアンモニウム-ネオペンタン酸、 N -ヒドロキシプロピレートトリブチルアンモニウム-ネオペンタン酸があげられ、本発明のイソシアネートプレポリマーの製造方法に好ましく使用することができる。

【0034】これらのイソシアヌレート化触媒の使用量は、ジイソシアネート化合物の合計仕込量に対して、通常0.001～0.2重量%の範囲で用いることが好ましく、通常、触媒を溶解する有機溶媒に希釈して使用することができる。この目的に適した溶媒としては、ジメチルアセトアミド、 N -メチルピロリドン、ブチルセロソルブアセテートなどがあり、その他に少量であればエチルアルコール、 n -ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、ブチルセロソルブ、ベンジルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノール(MMB)等のアルコール類を用いてもよい。

【0035】本発明のイソシアヌレート化反応は、通常、30～120℃の温度範囲、好ましくは40～80℃の温度範囲で実施される。120℃を越える温度範囲での反応は、触媒の活性が損なわれたり、あるいは、得られるポリイソシアネートが着色して製品価値を損ねることになるので好ましくない。本発明のイソシアヌレート化反応は、通常のポリイソシアヌレート型ポリイソシアネートの生成が、最初に存在したイソシアネート基の15～25重量%、好ましくは8～17%の範囲内になるように設定された転化率で反応を終了させるのがよく、例えば25重量%を越える転化率になると、生成ポリイソシアネートの分子量が高くなりすぎて本発明の目的に合致するような実用上十分な性能を発揮することが難しくなるし、さらに極端に転化率を高めると、生成ポリイソシアネートがゲル化するようになるので、好ましくない。

【0036】上述の如くして反応を終了した後、イソシアヌレート化触媒は、モノクロロ酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、モノフルオロ酢酸もしくはリン酸のごとき各種酸類、または塩化ベンゾイルのごとき各種有機酸のハロゲン化物などの失効剤(失活剤)により失効させる。

【0037】このようにして触媒失効のすんだ反応混合物はイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを

含むものであり、このものは、通常、蒸留ないし抽出などの方法により、容易に未反応のジイソシアネート化合物を除去せしめて精製し得る。得られたイソシアネートプレポリマーは、一般式(2)で表される繰返し単位を有する平均分子量が800～4000のイソシアネートプレポリマーである。

【0038】更に、本発明のイソシアネートプレポリマーを活性水素を有する熱解離性ブロック剤でブロックする場合、反応温度は20～200℃の通常のブロック化反応の温度で、好ましくは40℃以上の温度で反応を行う。必要に応じて適当な触媒、例えばトリエチレンアミン、トリエチレンジアミン等のアミン触媒やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート等の錫触媒の存在下で反応を行ってもよい。

【0039】好ましい熱解離性ブロック剤の例としては、オキシム(メチルエチルケトオキシム、ブタノンオキシム)モノフェノール(フェノール、クレゾール)、第3アルコール(t -ブタノール、ジメチルフェニルカルボナール)、芳香族第2アミン(N -メチルアニリン、 N -フェニルキシリレン)、イミド(サクシンイミド)、ラクタム(ϵ -カプロラクタム、 σ -バレロラクタム)、メルカプタン(メチルメルカプタン、エチルメルカプタン)、トリアゾール等が挙げられる。

【0040】本発明の一般式(2)で表されるイソシアネートプレポリマーをブロック剤でブロックした一般式(4)で表されるブロックイソシアネートは、例えば塗料樹脂として用いる場合、主剤として用いるポリオール、例えば、アルキッド樹脂、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルポリオール、またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、水酸基を持つビニルモノマーと他のビニルモノマーの共重合によって得られるアクリルポリオールとの相溶性に優れる。

【0041】さらに従来のブロックイソシアネートが相溶性に劣る1ふっ化ビニルモノマー、2ふっ化ビニルモノマー等のフッ素含有モノマーと水酸基を持つビニルモノマーおよび他のビニルモノマーの共重合によって得られるフッ素含有ポリオール等との相溶性にも本発明のブロックイソシアネートは優れる。

【0042】また従来のブロックイソシアネートは焼き付け硬化させるのに160～190℃の高温を要するが本発明のブロックイソシアネートは従来に比べて低温硬化性に優れるため、通常110～150℃、30分の焼き付け硬化処理で硬化する為、耐熱性に乏しい素材に塗布する場合に特に有効である。

【0043】本発明のブロックポリイソシアネートを焼付用架橋剤として用いた使用法は極めて多岐にわたるが、たとえば、自動車(上塗り、下塗り、部品など)、家具、家電製品、器具、建物(吹き付けタイル、床材など)、船舶、機械部品(工作機械、産業機械)、接着剤

(ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤など)、フィルム、木工、皮革、繊維加工剤などに応用可能である。また、これらの硬化システムにはメラミン樹脂等の他の硬化剤を併用しても良い。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例、および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準である。

(実施例1) イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1)の合成
ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI) 734.7 gとイソホロンジイソシアネート(IPDI) 2265.3 gの混合物を攪拌機、窒素ガス導入機、冷却機及び温度計を備えた反応器に仕込む。反応器を油浴にて60℃の温度に保ち、攪拌下にイソシアヌレート触媒としてN-ヒドロキシプロピルトリブチルアンモニウムジメチルペンタン酸の約27% (MMB) 溶液を分割添加した。

【0045】総計5.0 gを添加した時点で反応が開始するとともに発熱が認められた。以後、反応器内の温度を60℃に保つよう発熱に注意しながら触媒の添加をおこない、触媒を総計8.6 g添加したところで、反応を停止させる為、触媒失効剤としてモノクロル酢酸の6%キシレン溶液9.5 gを添加して反応を終了した。

【0046】反応混合物から分子蒸留により未反応のHMDIとIPDIを回収除去し、ポリマー残分808.0 gを得た。このポリマー残分はイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(イソシアネート含有率=18.0%、ガードナー粘度A1~A(70%酢酸エチル溶液))であり、仕込み及び回収モノマーの物質収支計算より、ポリマー中に含まれるイソシアネートモノマー比はHMDI/IPDI=1/2(モル比)であった。また、GPC測定よりMn=620、n=1.33であった。図-1にGPCチャート、図-2にIRチャートを示す。

【0047】(実施例2) ブロックイソシアネートプレポリマーの合成

攪拌機、窒素ガス導入機、冷却機及び温度計を備えた反応器にイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1) 181.5 g、水添オレイルアルコールダイマー84.1 g、トルエン134.1 gを仕込み、50℃の温度で5時間反応せしめた後、メチルエチルケトオキシム47.3 g仕込み、50℃で反応せしめて残存イソシアネート基をブロック化し、目的のブロックイソシアネート447.0 gを得た。

【0048】(比較例1) 実施例1のイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1) 200 gとトルエン117.7 g、メチルエチルケトオキシム74.6 gを加えて50℃で反応せしめ、残存イソシアネ

ート基をブロック化し、ブロックイソシアネート392.3 g得た。

【0049】(比較例2) 実施例1のイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1) 200.0 g、ノナンジオール22.9 g、トルエン95.5 gを仕込み、50℃で5時間反応せしめた後、メチルエチルケトオキシム49.71 gを仕込み、50℃で反応せしめ、残存イソシアネート基をブロックし、ブロックイソシアネート368.1 gを得た。

【0050】(比較例3) バーノック DN-901S(大日本インキ化学工業(株)製：イソシアヌレート型ポリイソシアネート) 200.0 g、水添オレイルアルコールダイマー118.5 g、トルエン136.5 gを仕込み、50℃で5時間反応せしめた後、メチルエチルケトオキシム63.5 gお仕込み、50℃で反応せしめて残存イソシアネート基をブロックし、ブロックイソシアネート518.5 gを得た。

【0051】(実施例3) イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-2)の合成

実施例1と同様に、HMDI 115.7 gとIPDI 1851.5 gの混合物をN-ヒドロキシプロピルトリブチルアンモニウム-t-ブチルベンゾエートの約27% (MMB) 溶液を用いて、60℃で3量反応せしめ、モノクロル酢酸で触媒を失効した後、反応を終了した。分子蒸留により未反応のHMDIとIPDIを回収除去し、ポリマー残分529.3 gを得た。このポリマー残分はイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート(C-2)(イソシアネート含有率=18.2%、ガードナー粘度A~B(70%酢酸エチル溶液))であり、仕込み及び回収モノマーの物質収支計算より、ポリマー中に含まれるイソシアネートモノマー比はHMDI/IPDI=1/4(モル比)であった。また、GPC測定よりMn=685、n=1.30であった。図-3にGPCチャート、図-4にIRチャートを示す。

【0052】(実施例4) ブロックイソシアネートプレポリマーの合成

イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-2) 181.5 g、水添オレイルアルコールダイマー85.1 g、トルエン133.2 gを仕込み、50℃で5時間反応せしめた後、メチルエチルケトオキシムを45.61 g仕込み、50℃で反応せしめて残存イソシアネート基をブロックし、目的のブロックイソシアネート445.4 gを得た。

【0053】(実施例5) イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-3)の合成

ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI) 635.1 g、イソホロンジイソシアネート(IPDI) 1958.1 g、水添オレイルアルコールダイマー391.5 gの混合物を60℃に保ち、イソシアヌレート触媒としてN-ヒドロキシプロピルトリブチルアンモニウム-

ジメチルペンタン酸の約27% (MMB) 溶液を用いて反応せしめた。総計2.4 gを添加した時点で反応が開始するとともに発熱が認められた。以後、反応器内の温度を60℃に保つよう発熱に注意しながら触媒の添加をおこない、触媒を総計3.2 g添加したところで、反応を停止する為、触媒の失効剤としてモノクロル酢酸の6%キシレン溶液3.5 g添加して反応を終了した。

【0054】反応混合物から分子蒸留により未反応のHMDIとIPDIを回収除去し、ポリマー残分895.0 gを得た。このポリマー残分はイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート (イソシアネート含有率=17.5%、ガードナー粘度A~B (70%酢酸エチル溶液)) であり、仕込み及び回収モノマーの物質収支計算より、ポリマー中に含まれるイソシアネートモノマー比は、HMDI/IPDI=1/2 (モル比) であった。また、GPC測定よりMn=1097であった。図-5にGPCチャート、図-6にIRチャートを示す。

【0055】(実施例6) ブロックイソシアネートプレポリマーの合成

イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物 (C-3) を200.0 g、トルエン116.8 g、メチルエチルケトオキシム72.5 gを仕込んで、50℃で反応せしめ、残存イソシアネート基をブロックし、目的のブロックイソシアネート389.3 gを得た。

【0056】(実施例7) イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物 (C-4) の合成

ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 680.4 g、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 2097.9 g、12-ヒドロキステアリアルアルコール206.3 gの混合物を60℃に保ち、イソシアヌレート触媒としてN-ヒドロキシプロピルトリブチルアンモニウムジメチルペンタン酸の約27% (MMB) 溶液を用いて反応せしめた。総計1.6 gを添加した時点で反応が開始するとともに発熱が認められた。以後、反応器内の温度を60℃に保つよう発熱に注意しながら触媒の添加をおこない、触媒を総計3.2 g添加したところで、反応を停止する為、触媒の失効剤としてモノクロル酢酸の6%キシレン溶液3.5 g添加して反応を終了した。

【0057】反応混合物から分子蒸留により未反応のHMDIとIPDIを回収除去し、ポリマー残分895.0 gを得た。このポリマー残分はイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート (イソシアネート含有率=17.0%、ガードナー粘度A~B (70%酢酸エチル溶液)) であり、仕込み及び回収モノマーの物質収支計算より、ポリマー中に含まれるイソシアネートモノマー比は、HMDI/IPDI=1/2 (モル比) であった。また、GPC測定よりMn=1063であった。図-7にGPCチャート、図-8にIRチャートを示す。

【0058】(実施例8) ブロックイソシアネートプレ

ポリマーの合成

イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物 (C-4) を200.0 g、トルエン115.9 g、メチルエチルケトオキシム70.4 gを仕込んで、50℃で反応せしめ、残存イソシアネート基をブロックし、目的のブロックイソシアネート386.3 gを得た。

【0059】(実施例9) 実施例2で得られたブロックイソシアネート35 g、ブラクセル308 (ダイセル化学工業 (株) 製: ラクトン系ポリエステルトリオール) 11.4 g、DBTDL (ジブチルチンジラウレート) の1%トルエン溶液0.35 g、トルエン23.7 gを配合した。配合液は均一で、わずかに黄色の固有色を示した。配合液中に金網を浸せきして乾燥させた後、120℃で焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0060】(比較例4) 比較例1で得られたブロックイソシアネート29.7 g、ブラクセル308を19.69 g、1%DBTDLを0.36 g、トルエン27.4 gを配合した後、配合液中に金網を浸せきし、乾燥させた後、120℃で焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0061】(比較例5) 比較例2で得られたブロックイソシアネート28.3 g、ブラクセル308を11.8 g、1%DBTDLを0.32 g、トルエン21.1 gを配合したが、ブロックイソシアネートとブラクセル308の相溶性が悪い事が目視で確認された。

【0062】(比較例6) 比較例3で得られたブロックイソシアネート30.0 g、ブラクセル308を11.2 g、1%DBTDLを0.32 g、トルエン13.9 gを配合した後、配合液中に金網を浸せきし、乾燥させた後、120℃で焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0063】(実施例10) 実施例4で得られたブロックイソシアネート25.0 g、ブラクセル308を12.7 g、1%DBTDL (ジブチルチンジラウレート) 0.30 gをトルエン5.4 gと配合した。配合液は均一で、わずかに黄色の固有色を示した。配合液中に金網を浸せきし、乾燥させた後、120℃で焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0064】(実施例11) 実施例6で得られたブロックイソシアネート25.0 g、ブラクセル308を15.4 g、1%DBTDL (ジブチルチンジラウレート) 0.33 gをトルエン6.6 gと配合した。配合液は均一でわずかに黄色の固有色を示した。配合液中に金網を浸せきし、乾燥させた後120℃で、焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0065】(実施例12) 実施例6で得られたブロックイソシアネート25.0 g、ブラクセル308を14.4 g、1%DBTDL (ジブチルチンジラウレート) 0.31 gをトルエン6.3 gと配合した。配合液は均一でわずかに黄色の固有色を示した。配合液中に金

網を浸せきし、乾燥させた後120℃で、焼き付け硬化させた。ゲル分率を表1に示す。

【0066】

表-1 120℃焼付け後のゲル分率 (%)

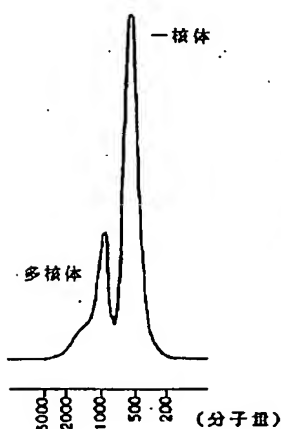
焼付時間	実施例 9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例 4	比較例 6
30(分)	55	57	56	55	45	2
45	81	80	75	70	60	25

【0067】

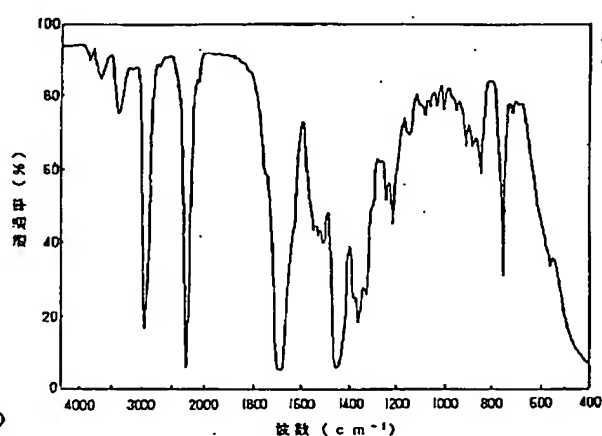
【発明の効果】本発明は、主剤のポリオール、アルキド樹脂を含むポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素含有ポリオール等との相溶性に優れ、かつ従来のブロックイソシアネートに比べて低温硬化性に優れた新規なブロックイソシアネート及び、その製造原料となる新規なイソシアネートプレポリマー並びにその製造

方法、本発明によるブロックポリイソシアネートを用いる焼付用架橋剤の使用法を提供するものであり、本発明のブロックイソシアネートを用いた一液型ポリウレタン塗料は、金属、樹脂等の被塗物に適用可能であり、低温硬化性を有することから耐熱性に乏しい樹脂に塗布する場合特に有効となる。

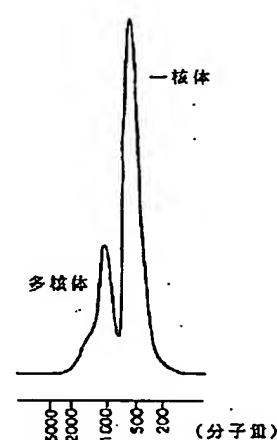
【図1】



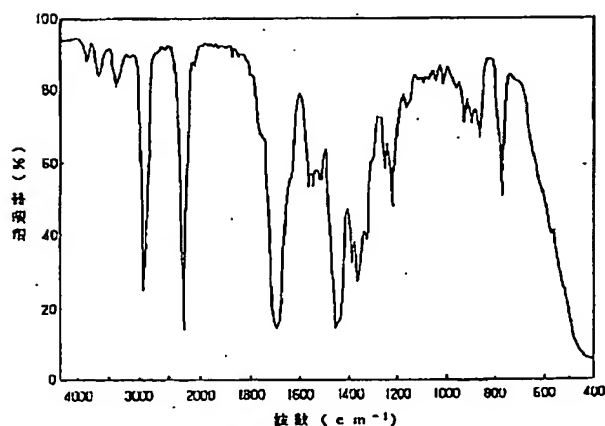
【図2】



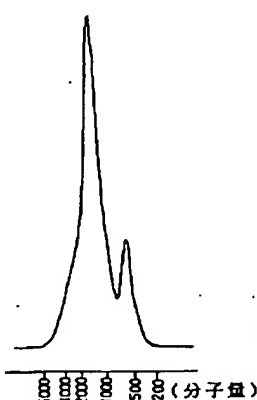
【図3】



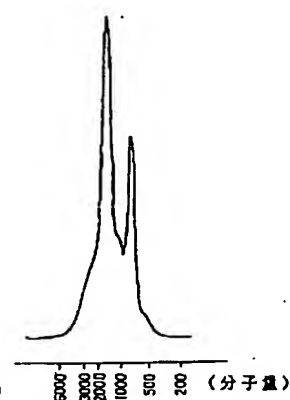
【図4】



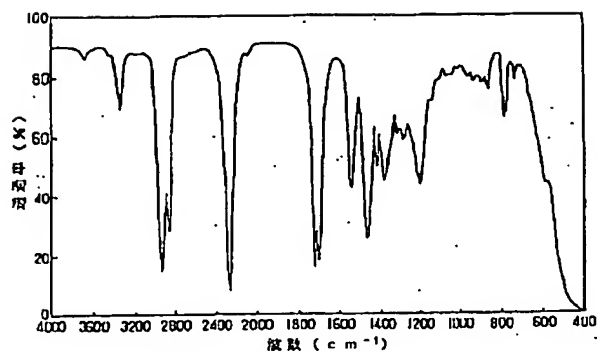
【図5】



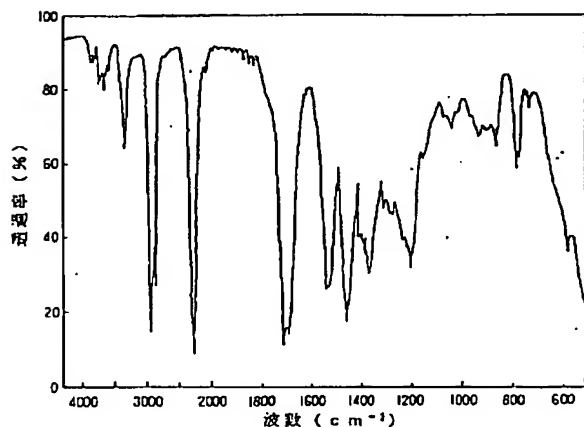
【図7】



【図6】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成5年11月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1)のGPCチャートを示す。

【図2】図2は実施例1で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-1)のIRチャートを示す。

【図3】図3は実施例3で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-2)のGPCチャートを示す。

【図4】図4は実施例3で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-2)のIRチャートを示す。

【図5】図5は実施例5で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-3)のGPCチャートを示す。

【図6】図6は実施例5で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-3)のIRチャートを示す。

【図7】図7は実施例7で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-4)のGPCチャートを示す。

【図8】図8は実施例7で得られたイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート化合物(C-4)のIRチャートを示す。